大韓環境工學會誌 · 논문
J. of KSEE Vol. 22, No. 3, pp. 511~521, 2000.
Journal of Korean Society of Environmental Engineers

희박연소 상태에서 프로필렌 환원제에 의한 Pt-TiO_2 이원기능 촉매의 NOx 제거 특성

정태섭 · 채수천*

전북대학교 토목환경공학부
*전라북도보건환경연구원 대기보전과

(1999년 10월 11일 접수, 1999년 12월 10일 채택)

Lean Burn de-NOx Properties of Pt-TiO_2 Bifunctional Catalyst by Propylene

Tae-Seop Jeong · Soo-Cheon Chae*

Faculty of Civil and Environmental Engineering, Chonbuk National University
**Chonbuk Institute of Health-Environment Research, Air Preservation Section*

ABSTRACT

Investigation was carried out lean burn de-NOx properties of Pt-TiO_2 bifunctional catalyst by propylene in order to get the high de-NOx activity and the wide temperature window under coexistence of SO_2 and H_2O. Only noncatalyst and carrier catalyst themselves had NOx conversion activity at high temperature over 400℃. NOx conversion activity of catalysts exchanged copper ion resulted in Cu-TiO_2> Cu-ZSM-5>Cu-Al_2O_3>Cu-YZ>Cu-AZ. Catalysts impregnated with platinum based on titania gave the results of high NOx conversion activity at low temperature, 250℃. Bifunctional catalysts based on Pt-TiO_2 showed high NOx conversion activity both at a low zone of 300℃ and a high zone of 500℃. Pt-TiO_2/Al_2O_3 catalyst gave the highest NOx conversion activity at a low temperature zone, and Pt-TiO_2/Mn_2O_3(21) catalyst gave the highest NOx conversion activity at a high temperature zone.

Under the coexistence of SO_2 and H_2O, NOx conversion activities of 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 catalyst was high both at a low and high temperature zone, and increased depending on oxygen concentration. 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 catalyst showed the best correlation between de-NOx activities and the propylene conversion rates to CO on the log function.

Key Words : Lean Burn, De-NOx, Bifunctional Catalyst, Propylene

요 약 문

디젤자동차와 같이 희박연소 상태에서 많이 배출되는 질소산화물을 선택적 촉매환원(SCR)으로 제거하기 위하여 제올라이트와 금속산화물을 조합한 촉매를 석영 반응로에서 실험하였다. 환원제는 자동차 배출가스에 포함되어 있어 실용 가능성이 크다고 판단되는 탄화수소 중 안전성 및 환원효율이 좋은 올레핀계 탄화수소인 프로필렌을 사용하였다.

본 연구에서는 제올라이트 및 금속산화물계의 단일촉매 상태에서의 NOx 전환율을 파악하고, 저온 및 고온에서 활성이 다른 촉매를 기계적으로 조합하여 NOx 전환 활성 온도창(Temperature Window)을 확대하고 내구성이 좋은 촉매를 찾고자 하였다. 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매와 0.28wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3 촉매 및 1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3 촉매 모두 400℃를 변곡점으로 저온과 고온에서 NOx 제거활성이 있었는데, 저온에서 활성이 가장 큰 것은 0.28wt% Pt-TiO_2/Al_2O_3 촉매이었고, 고온에서는 1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3(21) 촉매가 제일 높은 활성을 보였다. 그러나 수분 및 아황산가스 공존시와 열적 내구성 면에서는 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt% Cu-ZSM-5 촉매가 가장 우수하게 나타났다.

주제어 : 희박연소, 질소산화물, 선택적 촉매환원, 프로필렌

1. 서 론

공장 등 고정배출원에서 배출되는 NOx는 암모니아를 환원제로 사용하여 환원 제거하는 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction; SCR)이 많이 연구되어 실제 공정에서도 적용되고 있으나, 이 방법은 미반응 암모니아로 인한 2차 오염 문제와 환원제 주입의 어려움 때문에 자동차와 같은 이동배출원에는 적용되지 못하고 있다. 따라서 최근에는 Matsumoto 등[1]에 의해 보고된 Cu-ZSM-5 촉매에서 환원제 종류별 특성 연구와 같이 탄화수소를 환원제로 사용한 de-NOx 촉매 연구가 대부분을 차지하고 있다.

1991년 Iwamoto 등[2,3]이 발표한 구리를 이온교환시킨 제올라이트 촉매 상에서 탄화수소를 환원제로 사용하는 선택적 촉매환원법이 과잉산소와 SO_2 존재하에서도 비교적 우수한 활성을 유지하는 장점이 있어 디젤자동차 배가스 처리용 촉매로 큰 가능성을 보여주었다. 이러한 탄화수소를 환원제로 한 SCR 반응은 현재 가장 가능성이 있는 NOx 제거기술로 판단되고 있으나 실제 자동차 운전상황에 가까운 매우 빠른 공간속도와 수분의 존재하에서 NOx 제거 활성이 급격히 감소하는 단점 때문에 실용화 단계까지는 아직 미흡한 실정이다. 이후 많은 연구자들이 이러한 문제점들을 보완하여 발표하고 있으나 아직까지 괄목할 만한 성과는 거두지 못하고 있다.

Hamada 등[4,5]에 의해 H-ZSM-5와 알루미나 역시 탄화수소를 이용한 SCR 반응에서 높은 NOx 제거활성을 나타낸다고 발표함에 따라 많은 사람들이 여러 가지 다른 종류의 금속산화물과 제올라이트, metallosilicate 등 다양한 종류의 촉매들을 이용한 NOx 제거 SCR 반응을 연구하였다. 특히 양이온 교환된 ZSM-5 촉매의 경우 열적으로 안정성이 있고 빠른 공간속도에서도 활성이 우수한 것으로 보고되었다.[6] 따라서 Cu-ZSM-5 뿐만 아니라 Co-ZSM-5,[7] Ga-ZSM-5,[8] Ce-ZSM-5,[9] Fe-ZSM-5[10] 등 다양한 양이온이 교환된 ZSM-5 촉매에 대하여 많은 연구결과들이 발표되었다. 최근에는 TiO_2 및 Al_2O_3 등의 금속산화물을 담체로 하는 촉매들이 많이 보고되고 있는데, 이러한 촉매들의 NOx 환원은 일반적으로 상당히 좁은 온도 영역에서 일어난다. 하지만 디젤 배출가스 온도는 200℃~500℃ 사이에서 변화되므로 하나의 촉매 보다 여러 개의 촉매를 사용하여 NOx 환원활성 온도창(Temperature Window)을 넓히는 것이 필요하다. 촉매의 활성 온도창을 넓히기 위하여 Hamada[11] 등이 여러 가지 촉매들을 조합한 이원기능촉매를 발표한 이후 Yoko-

yama와 Misono[12]는 Ce-ZSM-5의 프로필렌에 의한 NOx 환원 활성이 Mn_2O_3나 CeO_2를 기계적으로 혼합하거나 Mn_2O_3를 Au/Al_2O_3와 혼합하여 저온영역에서 증가함을 보여주었다. Kikuchi 등[13]은 In-ZSM-5에 Pt를 첨가하여 수증기의 존재시 Pt의 높은 NO 산화활성을 보고하였고, Loughran 등[14]은 Pd/SO_4-ZrO_2를 보고하였다. Muraki 등[15]과 Ogata 등[16]은 Multistage catalytic system을 응용하여 cordierite monolith상에 washcoat된 Pt/TiO_2, Pt/CeO_2, Pt/ ZrO_2와 Pt/Al_2O_3형의 네가지 촉매를 결합하거나 Pt/Al_2O_3에 Rh/Al_2O_3 촉매를 조합하여 촉매활성 온도영역을 확대하였다. 또한 Ford 자동차의 Montreuil 등[17]은 1차 촉매로 ZrO_2, TiO_2, La_2O_3 또는 Cu-ZSM-5상에 CuO를 담지하였고, 2차로 Al_2O_3 촉매상에 Pd나 Pt를 담지하여 보고하였다.

최근에 Saito 등[18,19]은 Al_2O_3를 담체로 사용하여 3차 촉매 system을 제안하였는데, 1차 촉매로 Ag를, 2차 촉매로 Ag나 Cu/Ni를, 3차로 Pt나 W를 사용하여 cordierite monolith상에 washcoat하였다. Matsuda 등[20]은 담체로 주로 사용된 알루미나가 황산염에 의한 황산화물의 존재하에서 활성이 저하되는 반면, 타이타니아는 이와 반대로 황산화물에 강하다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 프로필렌을 환원제로 하여 타이타니아, 알루미나, 산화망간 및 제올라이트를 담체로 하는 Pt-TiO_2/Cu-ZSM-5, Pt-TiO_2/Al_2O_3, Pt-TiO_2/Mn_2O_3 등의 이원기능 복합촉매를 제조하여 기존의 단일 촉매와 NOx 전환율을 비교하고, 수분 및 황산화물 공존시의 영향 등을 알아보았으며, 또한 이전에 탄화수소를 환원제로 한 de-NOx 촉매로 큰 관심을 모았던 Cu-ZSM-5 제올라이트 촉매와 같이 여러 가지 양이온금속을 A형과 Y형의 제올라이트에 동일하게 적용하여 NOx 전환활성을 비교하고, 디젤 및 회박연소엔진 자동차의 de-NOx 촉매로의 적용 가능성을 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 촉매제조

본 연구에서 담체로 사용된 타이타니아는 일본약리화학공업(주)의 Titanium Dioxide를, 알루미나는 일본고순도화학연구소의 γ-alumina인 G.R급 시약을 사용하였고, A형 제올라이트는 일본화광순약공업(주)의 A-3 type synthesis Zeolite powder를, Y형 제올라이트는 미국 Aldrich Chemical Co. Ltd.의 ammonium Y zeolite powder를 사용하였다. ZSM-5 제올라이트는 吉村 敦 등[21]이 사용한 수열합성방법에 따라 TPABr(Tetraproylammonium Bromide)와 30% 실리카용액, NaOH, $Al_2(SO_4)_3$, NaCl 등을 이용하여 Autoclave에서 수열합성 시킨 후 여과하고, Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 물로 세척한 다음 110℃에서 12시간 건조하고 540℃ 공기분위기에서 3시간 소성하여 Si/Al비가 50인 ZSM-5를 얻었다. 백금은 STREM CHEMICALS의 Tetraammine platinum(II) chloride monohydrate G.R급 시약을, 구리 등 일반 양이온 금속은 질산염 상태의 G.R급 및 특급시약을 사용하였다. 촉매제조방법으로 제올라이트는 이온교환방법과 함침법(Impregnation method)을 병행하여 제조하였고, 타이타니아와 알루미나 등은 함침법으로 제조하였다. 이온교환법은 0.01M의 질산염 금속을 3차 증류수에 녹인 다음 제올라이트를 넣고 암모니아수나 초산용액으로 초기 pH를 6.5~7.5 정도로 조절하고, 80℃에서 12시간 교반한 후 여과하고, 3차 증류수로 3~5회 세척하여 110℃에서 6시간 건조하고, 석영 반응로에서 500㎖/min의 유속으로 공기를 흘려주면서 550℃에서 4시간 소성하여 제조하였다. 여과한 용액에서 금속성분이 검출되지 않을 때까지 위의 과정을 2~3회 반복하여 용액 중 금속이온이 모두 담지되도록 하였다. 함침법은 일정량(2wt%)의 금속염을 3차 증류수에 녹인 후 타이타니아 등의 담체를 넣고 60℃에서 12시간 함침 후 rotary evaporator로 수분을 건조시킨 다음, 이온교환법과 같은 건조 및 소성과정으로 촉매를 제조하였다. 또한 이원기능 복합촉매를 제조시에는 각각의 촉매를 위와 같은 방법으로 따로 제조한 후, 기계적인 중량비율로 혼합하여 실험하였다.

2.2. 반응장치

반응장치는 Fig. 1과 같이 구성하였는데, 반응장치 재질은 내직경 40mm, 길이 800mm의 석영관을

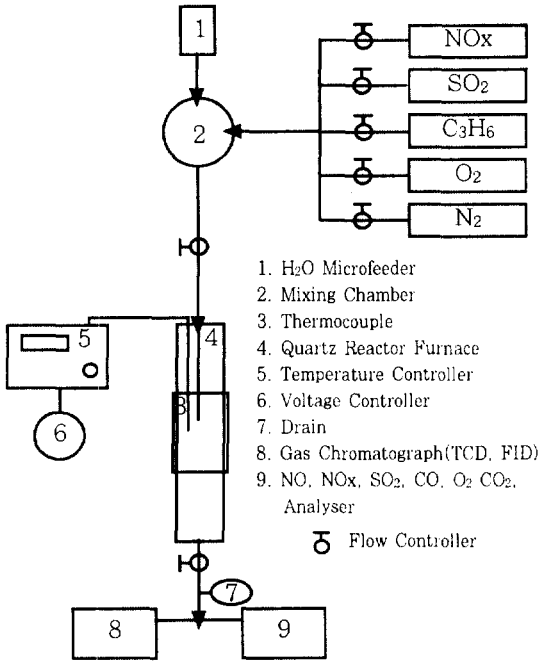

Fig. 1. Schematic diagram of the reaction apparatus.

사용하였다. 장치 앞부분에 mixing chamber를 설치하여 모사가스가 완전히 혼합될 수 있도록 하였고, 각 가스 bomb와 반응장치 출구에 Flow Controller를 설치하여 가스 유량을 조절하였다. 수분을 공급할 경우에는 mixing chamber에 microfeeder를 사용하여 물이 일정한 속도로 주입되도록 하였고, 물이 즉시 기화될 수 있도록 mixing chamber를 heating pad로 가열하여 온도를 150℃ 이상으로 유지하였다. 또한 반응장치 뒤에는 응축기를 설치하여 수분을 제거하였다. Powder 촉매를 1000℃ 내열성 있는 88R Silica Thimble Filter(Toyo Roshi Kaisha, Ltd.)에 3g 씩 충진한 다음 내경 20mm, 길이 400mm의 석영관 속에 넣고 반응장치에서 실험하였다. 반응온도는 thermocouple을 반응장치 안에 삽입하여 0℃~1,000℃까지 제어할 수 있는 digital temperature controller를 사용하였다. 실험온도는 100℃~600℃까지 5℃/min씩 승온하여 50℃ 간격으로 측정하였다.

반응가스분석은 Energy Efficiency Systems, Inc., U.S.A의 E2000 NOx, SO_2, O_2, CO, CO_2 Analyser로 측정하였고, N_2 및 C_3H_6 등의 반응물질은 Varian, Co.의 CX3600 Gas Chromatograph(TCD, FID)로 GS-Molecular Sieve 및 GS-Q column을 사용하여 분석하였다.

반응가스 조성은 NOx 500ppm, C_3H_6 1,000 ppm, O_2 1~15vol%, SO_2 500ppm, H_2O 8%, N_2 balance로 구성하였다. 반응 mechanism을 규명하기 위해서는 NO, NO_2의 측정도 필요하지만 궁극적으로는 NOx의 제거를 위한 것이므로 본 연구에서는 NOx gas를 사용하여 전환활성과 내구성이 좋은 촉매를 찾는데 그 목적을 두었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기초실험

무촉매 상태에서 환원제로 프로필렌을 주입할 경우에도 NOx가 제거되는지를 알아보기 위하여 C_3H_6와 NOx의 몰비를 4로 하고, 가스의 총유량을 1.5 ℓ/min으로 하여 측정하였다. 또한 담체 자체의 NOx 전환율을 파악하고자 A형, Y형, ZSM-5 제올라이트계와 Al_2O_3, TiO_2, Mn_2O_3 등의 금속산화물 자체를 3g 씩 반응로에 충진하여 같은 조건으로 실험하였다. 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었는데 무촉매 상태에서도 400℃ 이상의 고온에서는 환원제인 프로필렌의 연소작용으로 인하여 일산화탄소 발생이 증가하고 NOx의 전환율이 600℃에서 최대 43%를 나타내었다. 하지만 환원제인 프로필렌의 공급이 없으면 온도를 높여도 NOx 전환이 일어나지 않았다.

제올라이트 중에서는 A형과 Y형 보다 ZSM-5가 550℃에서 56%로 가장 높은 전환율을 나타내었고, 금속산화물 중에서는 Al_2O_3가 550℃에서 84%로 최대 활성을 나타내었으며 TiO_2도 600℃의 고온에서는 67%의 높은 전환율을 나타내었다. Mn_2O_3는 500℃와 550℃에서 65%와 66%의 전환율을 나타내다가 600℃에서는 44%로 감소하였다. 위와 같은 결과에서 보면 무촉매 상태에서도 프로필렌을 환원제로 주입하면 400℃ 이상의 고온에서는 탄화수소의 연소작용에 의한 어느 정도의 NOx 전환이 가능하고, 제올라이트와 금속산화물 담체 자체를 촉매로 사용할 경우에도 역시 400℃ 이상의 고온에서 상당히 높은 NOx 전환이 일어남을 알 수 있다. 550℃에

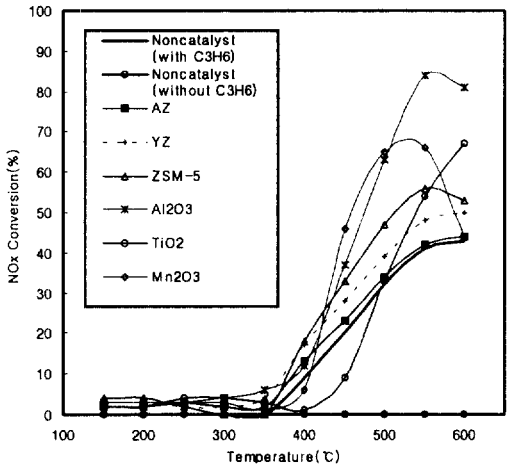

Fig. 2. NOx conversion activity of noncatalyst and only zeolites or metal oxide supports alone.

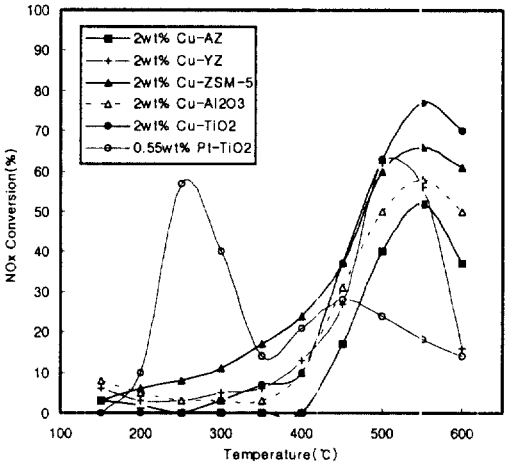

Fig. 3. NOx conversion activity of the catalysts by copper ion loadec zeolites and metal oxides. NOx 500ppm, C_3H_6 1,000 ppm, O_2 10vol%, N_2 balance, C_3H_6/ NOx molar ratio=4, Total flow rate 1.5 ℓ/min, W/F= 0.12g · sec/mℓ.

서 담체 자체의 NOx 제거활성은 Al_2O_3>Mn_2O_3> ZSM-5>TiO_2>YZ>AZ 순으로 나타났다.

3.2. 단일 촉매

Iwamoto 등[2,3]이 구리를 이온교환시킨 Cu-ZSM-5 NOx 환원촉매를 발표한 이후 NOx 환원촉매에 대한 연구가 현재까지도 활발하게 전 세계적으로 진행되고 있는데, 이러한 Cu-ZSM-5 촉매와 같이 구리를 이온교환시킨 A형, Y형 제올라이트와 동일한 구리량을 함침시킨 알루미나와 타이타니아의 NOx 전환율을 비교하였다.

Fig. 3과 같이 제올라이트는 2wt% 구리를 이온교환시 AZ, YZ, ZSM-5 모두 활성이 증가하였다. AZ는 최대활성이 600℃에서 44%이었으나 구리이온 교환시 550℃ 52%로 활성이 50℃ 저온쪽으로 이동하여 증가하였고, YZ는 최대활성이 600℃에서 50%이었으나 구리이온 교환시 500℃ 58%로 최대활성이 100℃ 저온쪽으로 이동하였다. 또한 ZSM-5도 최대활성이 550℃에서 56%이었으나 구리이온 교환시 550℃에서 66%로 활성이 증가하였을 뿐만 아니라 400℃ 이하의 저온에서도 20%정도의 활성을 나타내었다. 타이타니아도 최대활성이 600℃에서 67%에서 구리이온 교환시 550℃ 77%로 50℃ 저온영역으로 활성이 이동하였다. 하지만 알루미나는 담체 자체로도 550℃ 고온에서 84%의 높은 활성을 보였으나 구리 2wt% 함침시 오히려 활성이 58%로 감소하였다.

이와 같은 결과들을 볼 때 알루미나를 제외하고 구리를 이온교환시키거나 함침시킨 제올라이트 및 금속산화물 촉매가 활성이 증가할 뿐만 아니라 활성온도도 저온쪽으로 이동함을 알 수 있다. 또한 타이타니아에 백금을 함침시킨 0.55wt%Pt-TiO_2 촉매는 250℃의 저온영역에서 57%의 높은 활성을 나타내었다.

Fig. 4는 Pt 함량(wt%)에 따른 타이타니아 촉매의 온도별 활성변화를 나타내었다. 250℃에서 최대활성을 보이고 있고 450℃에서도 어느 정도의 활성을 나타내고 있다. 250℃의 저온영역에서는 0.55 wt%Pt-TiO_2 촉매가 전환율 57%로 가장 활성이 높았고, 550℃ 고온영역에서는 0.28wt%Pt-TiO_2 촉매가 가장 활성이 좋았다. 이것을 보면 Pt 함량이 많은 촉매가 활성이 좋은 것이 아니라 저온활성이 있는 Pt이온이 담체 자체의 특성과 잘 조화되어야 활성이 커짐을 알 수 있다.

Pt촉매는 저온에서 NOx 전환활성이 크지만 N_2O 발생의 문제가 있다. N_2O는 법적으로 규제를 가하는 대기오염물질은 아니지만 오존층 파괴와 온

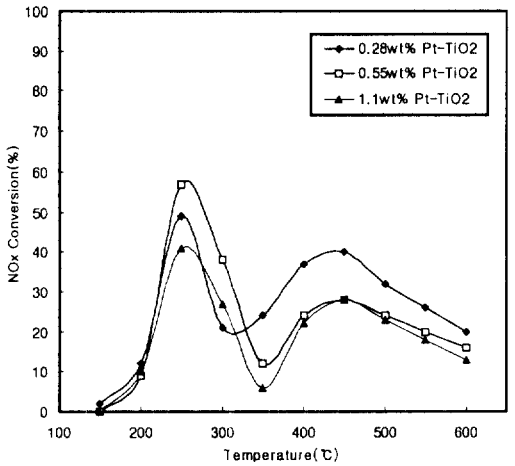

Fig. 4. The activity of Pt-TiO_2 catalysts by Pt contents(wt%).

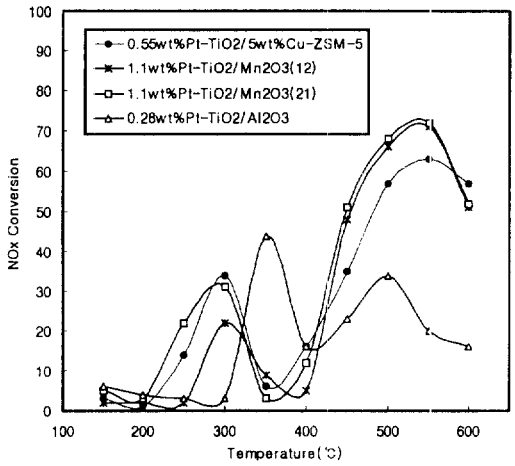

Fig. 5. The NOx conversion activity of Pt-TiO_2 based bifunctional catalysts.

실효과 등을 일으키는 물질로 관심을 끌고 있다.[22] 또한 N_2O는 Pt 촉매에 의한 NOx 전환시 질산암모늄이 250℃에서 분해되어 필수적으로 발생되는 중간물질이다. 하지만 N_2O 전환량은 N_2 전환량에 비하여 상당히 낮은 수준이며, 350℃ 이상의 고온에서는 산화되어 없어진다고 알려져 있으므로 본 연구에서는 고려하지 않았다.

따라서 이와 같이 저온에서 활성을 보이는 Pt-TiO_2 촉매와 고온에서 활성을 나타내는 촉매들을 기계적으로 혼합하여 저온과 고온영역 양쪽에서 NOx 전환 활성이 나타나는지를 살펴보았다.

3.3. 이원기능 촉매

저온활성이 좋은 Pt-TiO_2 촉매를 기반으로 고온에서 높은 활성을 나타내는 Cu-ZSM-5 촉매와 Al_2O_3 금속산화물을 중량비로 1:1씩 혼합하였고, Mn_2O_3는 1:2(12) 및 2:1(21)의 비율로 혼합하여 이원기능 촉매를 제조하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 예상했던 대로 저온과 고온영역 양쪽에서 높은 활성을 나타내고 있다. 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매와 0.28wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3 촉매 및 1.1wt% Pt-TiO_2/Mn_2O_3 촉매 모두 400℃를 변곡점으로 저온과 고온에서 모두 NOx 전환활성을 나타내었다. 저온에서 활성이 가장 큰 것은 0.28wt% Pt-TiO_2/Al_2O_3 촉매이었고, 고온에서는 1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3(21) 촉매가 가장 높은 NOx 전환 활성을 보였다. 하지만 0.28wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3 촉매는 0.28wt%Pt-TiO_2 촉매 자체보다 활성이 100℃ 정도 고온쪽으로 이동하였다.

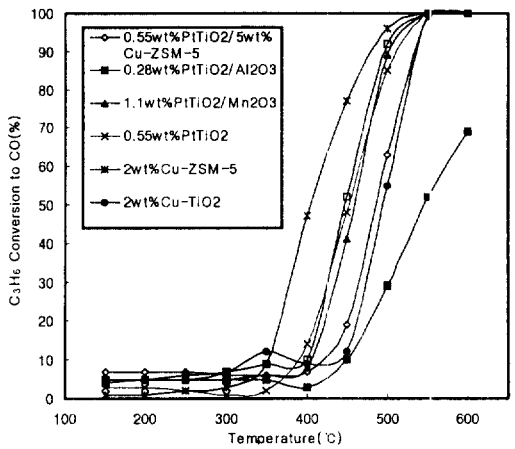

Fig. 6. The catalysts activity of C_3H_6 conversion to CO.

3.3.1. 선택성(Selectivity)

선택성은 Stoichiometries에 따라 $2N_2/(2CO+3CO_2)\times100(\%)$로 나타내기도 하지만 촉매 반응온도 증가에 따른 CO_2 농도는 거의 일정하여 본 연구에서는 선택성을 NOx conversion(Fig. 5)÷C_3H_6 conversion to CO (Fig. 6)로 계산하였다. 그 결과

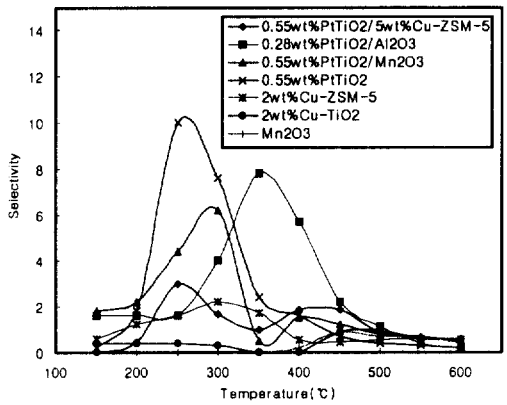

Fig. 7. The selectivity of catalysts by NOx conversion/C_3H_6 conversion to CO.

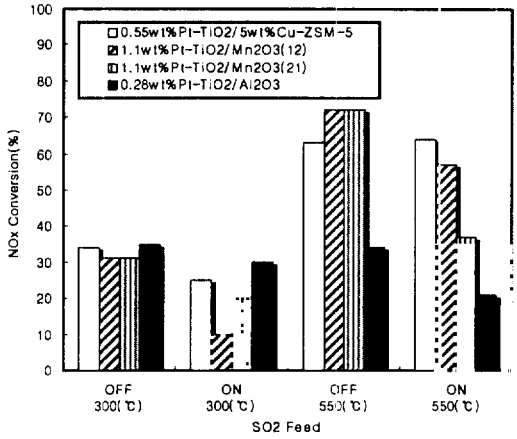

Fig. 8. The effect of NOx conversions under coexistence of SO_2.

를 Fig. 7에 나타내었는데 Pt-TiO_2가 250℃에서 가장 선택성이 높았으며, 0.28wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3는 300℃에서 1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3는 350℃에서 높은 선택성을 나타내었다.

3.3.2. SO_2, 수분 및 열의 영향

SO_2가 공존할 경우 각 촉매의 활성변화를 Fig. 8에 나타내었다. 저온영역인 300℃에서 SO_2에 의한 활성저하가 적은 것은 0.28wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3> 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5>1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3(21)>1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3(12) 순이었고, 550℃ 고온영역에서는 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5>1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3(12)> 0.28wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3>1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3(21) 순으로 나타났다. 따라서 저온영역과 고온영역 모두에서 SO_2에 의한 활성저하가 가장 적은 촉매는 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5이었다.

수분이 공존할 경우 각 촉매의 활성변화를 Fig. 9에 나타내었는데, 300℃ 저온영역에서는 1.1wt% Pt-TiO_2/Mn_2O_3(21)과 Mn_2O_3 촉매의 활성저하가 적었고, 500℃와 550℃ 고온영역에서는 0.55wt% Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매의 수분에 의한 활성저하 영향이 낮게 나타났다.

300℃에서 수분에 의한 활성저하가 가장 적었던 1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3(21)는 500℃ 이상의 고온에서는 급격히 활성이 저하되었다. 이에 반하여 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매는 550℃

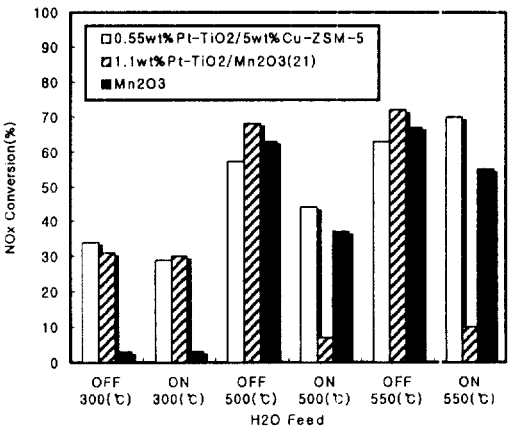

Fig. 9. The effect of NOx conversions under coexistence of H_2O.

에서 수분공급 전보다 오히려 활성이 약간 증가하였다. 이것은 Misono 등[23]이 보고한 수증기 존재시 Mn_2O_3+Sn-ZSM-5 촉매가 활성이 더욱 증가한다는 촉진효과와 관련이 있는 것으로 생각된다. 하지만 수분의 존재시에는 저온과 고온의 활성영역이 멀어져 활성 온도창이 좁아지므로 전체적인 촉매의 성능은 저하되는 것으로 보아야 할 것이다. 수분 공급을 중단하면 거의 가역적으로 활성이 회복되었지만 1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3(21)는 500℃ 이상의 고온에서 급격히 활성이 저하되어 회복되지 않았다.

Fig. 10에 나타난 소성시간별 활성은 0.28wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3 촉매 및 1.1wt%Pt-TiO_2/Mn_2O_3 촉매는 550℃에서 2시간 소성시까지 활성이 증가하다가

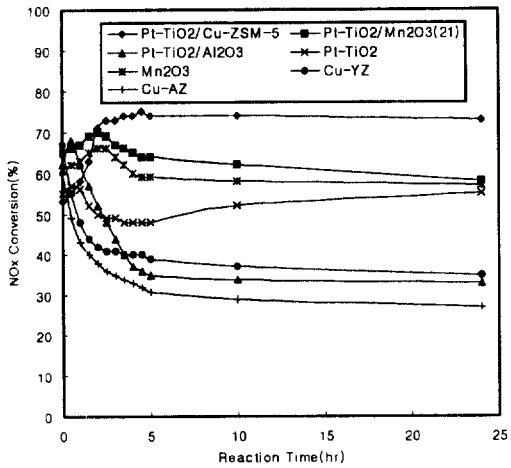

Fig.10. The effect of peak NOx conversions by calcination times.

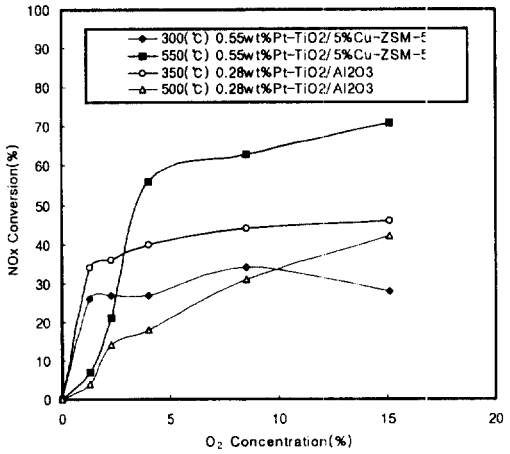

Fig. 11. The NOx conversion activity of bifunctional catalyst by O_2 concentration(%).

조금씩 감소하여 5시간 이후에는 거의 일정한 활성을 보였고, 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매는 4시간 소성시 까지는 활성이 증가하다가 그 후에는 일정 수준을 유지하였다. 따라서 촉매 제조시 4시간 이상 소성하여야 촉매활성이 안정될 것으로 생각된다.

최근에 Sato 등[24]은 환원제로 프로판을 사용하여 Cu-ZSM-5 촉매의 내구성 실험을 실시하였는데, 600~700℃에서 100시간 정도면 열적으로 노후화 된다고 보고하였다. 600℃에서 100시간 경과시에는 NOx 환원활성이 약간 저하되었으나 700℃에서는 100시간 경과 후 상당히 NOx 환원활성이 저하된 것으로 나타났다. 또한 SO_2와 수분의 내구성도 함께 실험하였는데, Cu-ZSM-5 촉매는 SO_2 100 ppm으로 500℃에서와 수분 10%로 500℃에서 실험한 결과 100시간 정도면 노후화 된다고 하였다. 이러한 노후화의 원인은 구리와 ZSM-5 기질이 구리의 집합성과 ZSM-5 구조의 파괴성 때문에 촉매가 비활성화되어 일어나는 것으로 추정된다. 따라서 Cu-ZSM-5 촉매는 NOx 전환활성이 우수하지만 그 자체만으로는 실용화될 수 없어 계속적인 연구가 필요하다.

3.3.3. 산소농도의 영향

산소농도에 따른 촉매 전환 활성을 알아보고자 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매와 0.28 wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3촉매의 산소농도별 NOx 전환

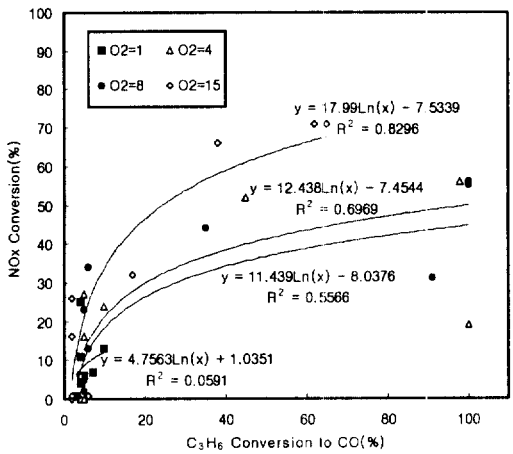

Fig. 12. The correlation between NOx conversion activity and C_3H_6 conversion rate to CO of the 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 catalyst by O_2 concentration(%).

율을 측정한 결과는 Fig. 11과 같다. 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5촉매는 300℃ 저온에서 산소농도가 1vol%까지는 활성이 급격히 증가하다가 그 이상에서는 산소농도를 높여도 활성의 증가는 크지 않았고, 550℃ 고온에서는 산소농도가 4vol%까지는 활성이 급격히 증가하다가 그 이상에서는 활성이 조금씩 증가하였다. 0.28wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3 촉매도 300℃에서 산소농도가 1vol% 까지는 급격

한 활성 증가를 나타내다가 그 이상에서는 활성이 거의 증가되지 않았다. 그러나 500℃에서는 산소농도 증가에 따라 계속 NOx 전환활성도 증가하였다. 이러한 결과는 환원제인 프로필렌이 NOx 환원작용을 하기 위해서는 산소의 역할이 중요함을 보여주고 있다.

다음으로 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매의 프로필렌 전환율에 대한 NOx 전환율의 상관성을 산소농도별로 알아보았는데, Fig. 12와 같이 산소농도가 1vol%일 때에는 거의 상관성이 없었으나 산소농도가 증가할수록 상관성도 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 희박연소 가솔린 자동차 및 디젤자동차 등의 배출가스 중 산소농도가 10vol% 이상으로 높은 것을 감안하면 탄화수소를 환원제로한 NOx 환원촉매가 더욱 실용화 가능성이 있을 것으로 판단된다.

3.3.4. 환원제의 영향

0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매의 C_3H_6/NOx 몰비에 따른 활성을 Fig. 13에 나타내었는데, 300℃ 저온영역에서는 4를 정점으로, 550℃ 고온에서는 6을 정점으로 환원제인 프로필렌을 많이 주입하여도 NOx 전환 활성은 크게 증가하지 않았다. 따라서 적절한 C_3H_6/NOx 몰비는 4 정도로 생각된다.

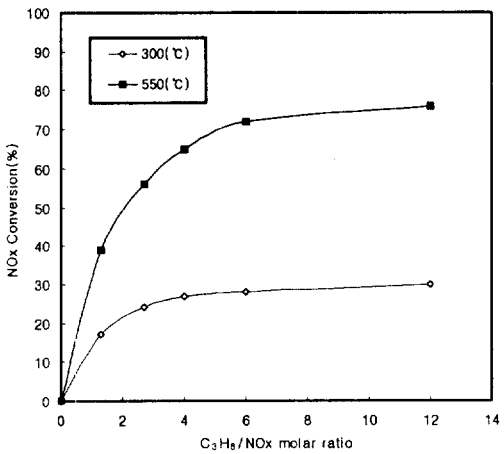

Fig. 13. The NOx conversion activity of 0.55 wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 catalysts by C_3H_6/NOx molar ratio.

무촉매 상태에서 NOx와 C_3H_6의 몰비를 변화시키면서 NOx 전환율과 C_3H_6의 CO로의 전환율과의 상관관계를 로그함수로 나타낸 결과는 Fig. 14와 같은데, NOx 전환율과 C_3H_6의 CO로의 전환율이 상관계수 R^2>0.98로 매우 높은 상관성이 있었다. 따라서 각 이원기능 촉매의 NOx 전환율과 C_3H_6의 CO로의 전환율과의 상관성을 로그함수로 알아본 결과 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매가 Fig. 15에 나타난 바와 같이 R^2=0.9307로 가장 높게 나타났다.

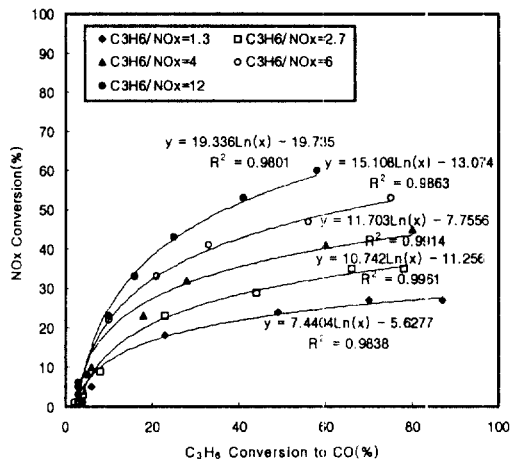

Fig. 14. The correlation of noncatalysts activity by C_3H_6/NOx molar ratio.

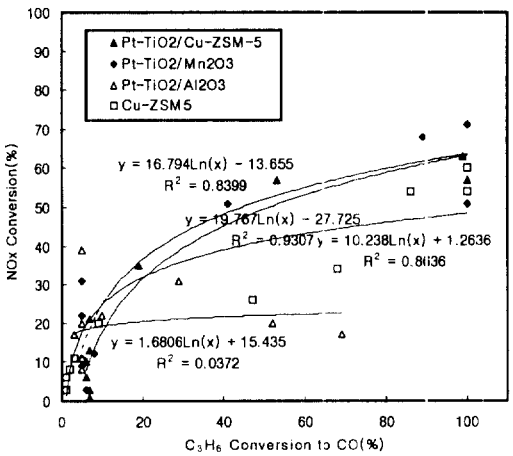

Fig. 15. The correlation between NOx conversion activity and C_3H_6 conversion rate to CO of bifunctional catalysts on log function.

저온에서의 NOx 전환활성이 크고, SO_2 및 수분과 열에도 내구성 있는 촉매를 찾고자 이원기능 복합촉매를 만들어 프로필렌 환원제로 실험한 결과 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매가 가장 우수하게 나타났다. Pt 촉매의 문제점인 N_2O의 발생을 줄이고 내구성을 향상시킨다면 가장 실용가능한 de-NOx 촉매로 판단된다.

4. 결 론

희박연소 상태에서 프로필렌을 환원제로 하여 NOx 환원제거에 활성 온도창이 크고, SO_2와 수분 및 열적 내구성이 좋은 de-NOx 촉매에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1) NOx, O_2, C_3H_6을 사용할 경우 무촉매 상태와 제올라이트 및 금속산화물 자체만으로도 400℃ 이상에서는 NOx 제거활성이 일어났다.
2) 담체만으로 NOx 전환활성을 측정한 결과 Al_2O_3>Mn_2O_3>ZSM-5>TiO_2>YZ>AZ순으로 나타났다.
3) 2wt% 구리이온을 함침시 NOx 제거활성이 500℃ 이상의 고온에서는 Cu-TiO_2>Cu-ZSM-5>Cu-Al_2O_3>Cu-YZ>Cu-AZ순으로 알루미나를 제외한 제올라이트 및 금속산화물 모두 담체 자체보다 활성이 커지고 활성점이 저온쪽으로 이동하였다. 특히 0.55wt% 백금이온을 함침시킨 Pt-TiO_2 촉매는 250℃의 저온영역에서 제거효율 57%로 높은 활성을 나타내었다.
4) Pt-TiO_2 촉매의 Pt 함량별 NOx 전환활성은 300℃ 저온영역에서 0.55wt%Pt-TiO_2>0.28wt%Pt-TiO_2>1.1wt%Pt-TiO_2순으로 나타났다.
5) Pt-TiO_2 촉매를 기반으로한 이원기능 복합촉매들의 NOx 전환활성은 300℃ 저온영역과 500℃ 고온영역에서 모두 활성이 높게 나타났는데, 특히 저온영역에서는 Pt-TiO_2/Al_2O_3 촉매가 가장 높았으며, 고온영역에서는 Pt-TiO_2/Mn_2O_3(21)촉매가 가장 높게 나타났다.
6) SO_2 및 수분 공존시의 NOx 전환활성은 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉마가 저온과 고온영역 모두 높게 나타났다.
7) 550℃ 소성시간별 활성 변화는 대부분 초기활성보다 감소하였지만, 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매는 4시간 소성까지 오히려 활성이 증가하였고, 24시간 소성의 경우에도 높은 활성을 유지하였다.
8) 산소농도에 의한 NOx 전환활성은 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매와 0.28wt%Pt-TiO_2/Al_2O_3 촉매 모두 300℃와 350℃의 저온영역에서는 산소농도가 1% 까지는 활성이 급격히 증가하다가 그 이상에서는 산소농도를 높여도 활성이 별로 증가되지 않았으나, 550℃와 500℃의 고온영역에서는 산소농도가 높아질수록 NOx 전환활성도 조금씩 증가하였다.
9) NOx 전환율과 프로필렌의 CO로의 전환율과의 상관성을 로그함수로 나타낸 결과 무촉매 상태에서는 프로필렌의 비율을 크게 할수록 NOx 전환율과의 상관성이 좋았고, 이원기능 촉매 반응에서는 0.55wt%Pt-TiO_2/5wt%Cu-ZSM-5 촉매가 R^2=0.9307로 가장 상관성이 좋았다.

사 사

본 연구는 전북대학교 공업기술연구소의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa and S. Kasahara, "Research on new DeNOx catalysts for automotive engines," *Catalysis Today*, **22**, 127~146(1994).
2. M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u and N. Mizuno, "Influence of Sulfur Dioxide on Catalytic Removal of Nitric

Oxide over Copper Ion-Exchanged Zeolites," *Applied Catalysis*, **69**, L15(1991).
3. M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro, "ディーゼル 排ガス中の NOの 新しい 接觸除去法の 開發," 公害と對策, **27**(3), 217~225(1991).
4. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, "Highly Selective Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons over H-form Zeolites Catalysts in Oxygen-rich Atmospheres," *Applied Catalysis*, **64**, L1~L4(1990).
5. H. Hamada, Y. Kintalchi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, "Selective Reduction of Nitrogen Monoxide with Propane over Alumina and HZSM-5 Zeolite," *Applied Catalysis*, **70**, L15(1991).
6. S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, "Cu-ZSM-5 Zeolite as Highly Active Catalyst for Removal of Nitrogen Monoxide from Emission of Diesel Engines." *Applied Catalysis*, **70**, L1(1991).
7. Y. Li and J. N. Armor, "Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen," *Applied Catalysis*, **1**, L31(1992).
8. K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki and E. Kikuchi, "Selective Reduction of NO with Propane on Gallium Ion-exchanged Zeolites," *Chemistry Letter*, 1025(1992).
9. C. Yokoyama and M. Misono, "Selective reduction of nitrogen monoxide by propene over cerium-doped zeolites," *Catalysis Today*, **22**, 59(1994).
10. H. Y. Chen, W. M. H. Sachtler, "Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NOx reduction in the presence of water vapor," *Catalysis Today*, **42**, 73~83(1998).
11. H. Hamada, *Catal. Surveys Jpn.*, **1**, 53 (1997).
12. C. Yokoyama, M. Misono, *Catalysis Letter*, **29**(1994).
13. E. Kikuchi, M. Ogura, N. Aratani, Y. Sugiura, S. Hiromoto and K. Yogo, *Catalysis Today*, **27**, 35(1996).
14. C. J. Loughran, D. E. Resasco, *Appl. Catalysis*, **B7**, 113(1995)
15. H. Muraki, T. Inoue, K. Oishi, K. Katoh, JP 4193345(1992); EP 488250(1992).
16. A. Ogata, A. Obuchi, G. R. Bamwenda, J. Oi, K. Mizuno, *Proceedings of the World Conference on Environmental Catalysis*, Pisa, p. 347(1995).
17. C. Montreuil, H.S. Gandhi, M. S. Chattha, WO 9304767(1993).
18. M. Saito, A. Abe, K. Yoshida, S. Sumiya, M. Furuyama, EP 714693 A1(1996).
19. M. Saito, K. Yoshida, N. Irite, H. Hong, A. Abe, A. Nishiya, EP 719580 A1(1996).
20. S. Matsuda, A. Kato, T. Mori, T. Kumagai, Y. Hishinuma, H.Akimoto, F. Nakajima, US Patent 4350670(1982).
21. 吉村 敦, 難波征太郎, 八島建明, 觸媒, **23**, 232(1981).
22. K. Yuzaki, T. Yarimizu, K. Aoyagi, S. Ito, K. Kunimori, "Catalytic decomposition of N_2O over supported Rh catalysts: effects of supports and Rh dispersion," *Catalysis Today*, **45**, 129~134(1998).
23. M. Misono, Y. Hirao, C. Yokoyama, "Reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons catalyzed by bifunctional catalyst," *Catalysis Today*, **38**, 157~162(1997).
24. S. Sato, H. Hirabayashi and M. Hosoya, "The Study of Catalytic NOx Reduction for Diesel Engines," Hino Motors Ltd., Japan, 97EN014, pp. 209~216(1997).